# WATER-REPELLENT/ REPELLENT COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP6017034
Publication date: 1994-01-25

Inventor(s): ITO KATSUJI; others: 01
Applicant(s):: ASAHI GLASS CO LTD

Requested Patent: 

JP6017034

Application Number: JP19920200679 19920703

Priority Number(s):

IPC Classification: C09K3/18; B01J13/00; C08L33/14; C08L71/02; D06M13/165; D06M15/277

EC Classification: Equivalents:

### Abstract

PURPOSE:To obtain a water-repellent/oil-repellent composition of an aqueous dispersion type safe from inflammation and environmental pollution and excellent in emulsion stability by emulsifying a polyfluoroalkytated op/mer in a specified aqueous medium.

CONSTITUTION: The composition is prepared by emulsifying a polyfluoroalkylated polymer [e.g. a polymer obtained by copolymerizing CH2= CHCOOCH2CH2CKF2K+1 (wherein k is 5-11 and is 8 on the average) with N- methylolacrylamide] in an aqueous medium containing at least one water-soluble organic solvent selected from among glycol ethers (e.g. dipropylene glycol monomethyl) ether).

Data supplied from the esp@cenet database - 12

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開平6-17034

					(10) 77 [1]	1成0年(1994)1月25日
(51)Int.Cl.* C 0 9 K 3	/18	識別記号 102	庁内整理番号 8318-4H	FI	- 10 -	技術表示箇所
		103	8318-4H			
B01J 13	/00	Α	6345-4G			
				D 0 011		

	*	審査請求(未請求	137 18 R 開求項の数 6(全 7 頁) 最終頁に続く
(21)出顯番号	特順平4-200679	(71)出脚人	000000044
(22)出願日	平成4年(1992)7月3日	- T	旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号
		(72)発明者	伊藤 勝治
		- J	神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内
		(72)発明者	錄田 俊 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

(54) 【発明の名称】 搬水搬油剤組成物およびその製造方法

【目的】有機溶媒を使用しても引火点が高く、しかも乳 化安定性が高く撥水撥油性能も優れた水系の撥水撥油剤 組成物を提供する。

【構成】グリコールエーテル系溶媒から選ばれた少なく とも1種の水溶性有機溶媒を含有する水系媒体中にポリ フルオロアルキル基含有ポリマーが乳化分散されてなる 撥水撥油剂組成物。

#### [特許割求の範囲]

[請求項1] ポリフルオロアルキル基含有ポリマーが、 グリコールエーテル系清媒から選ばれた少なくとも1 額 の水消性有機消媒を含有する水系媒体中に乳化分散され てなる粉水粉油剤組成物。

[請求項2] グリコールエーテル系消媒が、エチレング リコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコ ールおよびポリプロピレングリコールから選ばれたグリ コールのモノアルキルエーテル、ジアルキルエーテル、 あるいはモノアルキルエーテルモノアシルエステルであ る、請求項1の組成物。

【間球項3】ポリフルオロアルキル払合有モノマーをあるいはそれと、北面合性コモノマーとをグリコールエーテル系的媒から選ばれた少なくもも1種の水的性有機的被を含有する水系媒体中で乳化面合することを特徴とするポリフルオロアルキル整合有ポリマーが水系媒体中に乳化分散されてなる撥水粉加減間成物の製造方法。

【蘭東項4】グリコールエーテル系的保が、エチレング リコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコ ールおよびボリプロピレングリコールから週ばれたグリ コールのモノアルキルエーテル、ジアルキルエーテル、 あるいはモノアルキルエーテルモノアシルエステルであ る、前東項3の製造方法。

【前来項51 グリコールエーテル系裕族が、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロビレングリコールあよびジプロビレングリコールから混ばれたグリコールのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、ジメチルエーテル、モノメチルエーテルモノアセチルエステル、モノエチルエーテルモノアセチルエステルである。請求項4の製造方法。

【請求項6】ポリフルオロアルキル基含有モノマーが、ポリフルオロアルキル基含有のアクリレートあるいはメタクリレートである、請求項3の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、ポリフルオロアルキル 基含有ポリマーが特定のグリコールエーテル系の水溶性 有機的媒を含有する水系媒体中に乳化分散されてなる撥 水物油が開放物、およびその卵池方珠に関する。

#### [0002]

【役業の技術】ポリフルオロアルキル基含有ポリマーは 増水増加剤として従来より個々知られている。この増水 増加剤は、水性分散液、有機消酸消液、あるいは有機消 媒分散液の形態で使用されているが、火災や作業環境所 染の問題から水性分散液で使用することが選ましい。水 性分散液は、水系媒体中でポリフルオロアルキル高含有 モノマーを置合する方法によって水性の飛液として直 接得られる。しかしこの方法によって得られた水性分散 被は安定性が低く、このため一般に分散性を向上する目 的で有機消候が6月間あれる。

#### 100031

【発明が解決しようとする課題】 従来、かかる有機情報 としてはポリフルオロアルキル基含有ポリマーとの相情 性の問題から、アセトンのような比較的低跡点の有機情 線を使わざるを何ず、引火の恐れや頭境汚染の心配があ った。本発明者等は先に必ずしも低跡点消線でなくと も、宛和多価アルコールのような有機情報を使用すれ ば、乳化重合も可能であり、しかも安定な本性分散液が 押られることを思いだしている(特別解的・40182号公報 20 参照)。しかし、引火の売れのさらなる低級や水件分散

被の安定性のさらなる向上が望まれている。 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者は、検討を続けた結果特定のグリコールエーテル系の水消性有機溶凝を含する水系媒体中においても、引火の恐れや環境汚染の心配がない水性分散性型の撥水撥加滑を得ることができることを見いだし本発明に至った。本発明は、この撥水撥加剤組成物、およびその製造方法にかかわる下記の発明である。

20 【0005】ポリフルオロアルキル基含有ポリマーが、 グリコールエーテル系溶媒から選ばれた少なくとも1 租 の水溶性有機溶媒を含有する水系媒体中に乳化分散され てなる撥水撥油海組破物。

【0006】ポリフルオロアルキル基含有モノマーをあるいはそれと共正合性コモノマーとをグリコールエーテル系清燥から選ばれた少なくとも1種の水溶性有機溶媒を含有する水系媒体中で乳化重合することを特徴とするポリフルオロアルキル基含有ポリマーが水系媒体中に乳化分散されてなる弱水粉油削減収物の製造方法。

30 【0007】本郊明におけるグリコールエーテル系治媒は、水と和溶性を有する有機消媒であり、より好ましく は水と任意の明合で消解しうるものである。グリコール エーテル系治媒としてはこの性質を有している任意のも のが使用できるが、好ましくは炭素数4以下のグリコー ルあるいはその多根体の消退体が適当である。多程を しては、ジグリコールやトリグリコールなどの4量体以 下の多根体が適当である。より好ましい多量体は、2量 なである。

【0008】本発明におけるグリコールエーテル系溶媒 40 としては、2個の水積基の少なくとも一方がアルキルエ ーテル化されている。他方の水積基はフリーであっても よく、アルキルエーテル化されていてもよく、さらにア ルキルエステル化されていてもよい。そのアルキル基と しては投来数4以下、特に2以下であることが好まし

く、そのアシル基としては炭素数4以下のアシル基、特 にアセチル基であることが好ましい。

【0009】本発明における好ましいグリコールエーテル系情媒は、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびポリプロピレングリ 50 コールから選ばれたグリコールのモノアルキルエーテ

2

ル、ジアルキルエーテル、あるい (記を) アルキルエーテ ルモノアシルエステルである。より背ましいグリコール エーテル系治域は、エチレングリコール ジエチレング リコール、プロピレングリコールのモノメチルエーデ ル、モノエチルエーテル、ジメチルエーテル、ジエチル エーテル、モノエチルモノメチルエーテル、モノメチル エーテルモノアセチルエステル、モノエチルエーデルモ ノアセチルエステルである。

[0011] 好ましいグリコールエーテル系僧媒を含め 本発明におけるグリコールエーテル系僧媒としては、例 えば下記の僧媒があるが、これらに限られるものではない。

【 0 0 1 2】エチレングリコールモノメチルエーテル、 エチレングリコールモノエチルエニテル、エチレングリ コールモノブロビルエーテルもよびそれらのアセテート。ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブロビルエーテル、オよびそれらのアセテート。トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチル、トリエチレングリコールモノエチル、トリエチレングリコールモノエーテル、およびそれらのアセテート。

【0013】 プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエーテル、およびそれらのアセテート。 ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、およびそれらのアセテート。 サプロピレングリコールモノエチル、カよびそれらのアセテート。 トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチル、ホよびそれらのアセテート。

[0014] エチレングリコールジメチルエーテル、エ チレングリコールジェチルエーテル、リエチレングリコールジェテル ルジメチルエーテル、シリエチレングリコールジェテル、ト トリエチレングリコールジメチルエーテル、 プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレン グリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジ エチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、 テル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリ プロピレングリコールジエチルエーテル、トリ プロピレングリコールジエチル、トリプロピレングリコールジエチルエーテル。

【0015】本発明におけるグリコールエーテル系溶媒 の水に対する使用量は、特に限定されるものではない が、水との合計に対し約50面量%以下が好ましい。この量が多すぎると可燃性の有機が採による火災などの危険性が痛まる。下限は計ち面景が閉度が好ましい。ただし、これはこの水系媒体中でポリフルオロアルキル基含有ポリマー等を乳化型合してポリフルオロアルキル基含有ポリマーの水性の乳潤液を製造する場合の直合媒体として使用するときの好ましい下限量であり、その接触処理物を撥水撥油処理するために使用する処理液としては高らに水で希釈して使用するととができるのでこの下限別に解られるものではない。

【0016】ポリマーに撥水撥油性性能を与えるポリフルオロアルキル基としては、フッ案原子が結合した炭素原子の数が2個以上、好ましくは4~18個、特に6~16個有するポリフルオロアルキル基であって、未置後後化水素基の水素原子に対する置換フッ案原子の数の割合(置換率)は60%以上、特に80%以上が好ましい。特に下記のようなパーフルオロアルキル基部分を有する直鎖状ポリフルオロアルキル基が好ましい。【00171特に、流い撥水撥油性を発削しうるポリフ

10 日 7 1 対なに、減い物が強烈性を発用しつるポリフ

2 ルオロアルキル混合者はマーとしては、ポリフルオロ
アルキル基含有のアクリレートあるいはメタクリレート
のポリマーやそれと他の表現合性コモノマーとのコポリ
マーが適当である。なお、以下アクリレートといい、(メ
タ)アクリルアミト等においても同様である。ポリフル
オロアルキル基含有の(メタ)アクリレートとしては、
2 種以上付用してもよく、通常はポリフルオロアルキル
基の検索数が異なる2 種以上のポリフルオロアルキル
含有(メタ)アクリレート混合物が使用される。

30 [0018] このポリフルオロアルキル基含有(メタ) アクリレートとしては、下記一般式(1)で表される含 フッ繁モノマーが好ましい。この含フッ家モノマーはポリフルオロアルキル基合有の含フッ家モノマーとしてよく知られている化合物が適当である。

[0019] CH2=CRC00-A-Rr · · · (1)

(ただし、Rは水素原子あるいはメチル基、Aは2価の 約合基、R。は炭素数6~16のパーフルオロアルキル 基を表す。)

Cli<sub>2</sub>=CliC00Cli<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>

50 Cli2"CliCOOCallaCnF2n+1

Cliz=C(Clis)COOCzil4CnFzn+1 Clla=C(CHa)COOCHaCaFanaa CH2=C(CH2)COOCaHaCaF2a+1 CH2=CIICOOC2HAN(CH2)SO2C2F2221 [ O O 2 2 ] Cll2=CllCOOC2||4N(Call7)SO2CnF2n+1 Cllo=C(Cllo)COOCallaN(Callo)SOaCoFan+1 CH2=CHCOOC2H4CnF2n-1(CFB)2 Cliz=ClicoocalloCnFzn-1 (CFa) z CH2=C(CH3)C00C2H4CnF2n-1(CF3)2 Cll2=CHCOOCH2CH(OH)CH2CnF2n-1(CFa)2 Clia=CliCOOCII(OCOCIIa) CliaCuFan-1 (CFa) a

【0023】ポリフルオロアルキル基含有モノマーと共 重合しうる共重合性のモノマー(以下、共重合性コモノ マーという) としては種々のモノマーを使用しうる。こ の共電合性コモノマーは2種以上併用することができ る。共重合性コモノマーとしては、例えば、(メタ)ア クリレート類、ハロゲン化ビニル類、オレフィン類、 (メタ) アクリロニトリル類、 (メタ) アクリルアミド 類、不飽和ポリカルポン酸エステル、その他の広く使用 されているモノマーがある。好ましくは、(メタ)アク リレート類、 (メタ) アクリルアミド類、塩化ピニル、 および、これらのうちのあるいはこれら以外の水酸基、 アミノ基、エポキシ基、重合性不飽和基等の種々の官能 基を有するモノマーや炭素数8以上の長鎖炭化水素基を 有するモノマーなどである。特に、官能基を有するモノ マーを共重合性コモノマーの一部として比較的少量(た とえば全モノマーに対して10重量%以下)使用するこ

[0024] 共重合性コモノマーとしては、具体的に は、例えば以下のモノマーがあるがこれらに限られるも のではない。

とが好ましい。

【0025】 Nーメチロールアクリルアミド、Nーメチ ロールメタクリルアミド、グリシジルアクリレート、グ リシジルメタクリレート、アジリジニルアクリレート、 アジリジニルメタクリレート、ジアセトンアクリルアミ ド、ジアセトンメタクリルアミド、メチロール化ジアセ トンアクリルアミド、エチレンジアクリレート、エチレ ンジメタクリレート、ヒドロキシアルキルアクリレー ト、ヒドロキシアルキルメタクリレート、3-クロロー 2-ヒドロキシプロピルメタクリレート。

[0026] 塩化ビニル、エチレン、酢酸ビニル、フッ 化ピニル、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレ ン、α-メチルスチレン、アクリル酸あるいはメタクリ ル酸のアルキルエステル、ペンジルアクリレートあるい はメタクリレート、ピニルアルキルエーテル、ハロゲン 化アルキルピニルエーテル、ピニルアルキルケトン、シ クロヘキシルアクリレートあるいはメタクリレート、無 水マレイン酸、ブタジエン、イソプレン、クロロプレ

重合性コモノマーとの共重合体においては、両者の合計 に対してポリフルオロアルキル基含有モノマーが40㎡ 量%以上、特に50~80重量%の割合のモノマー混合 物を重合した重合体が好ましい。また使用する共電合件 コモノマーとしては、その60重量%以上は(メタ)ア クリレート類あるいは (メタ) アクリルアミド類である ことが好ましい。また、官能基を有するモノマーを、全 モノマーに対して通常は1~10重量%、特に2~5重

量%程度使用することが適当である。なお、グリコール 10 エーテル系溶媒を乳化重合時に使用する場合は、全モノ マーに対するグリコールエーテル系溶媒の割合は、10 ~200重量%、特に60~100重量%が適当であ

【0028】乳化重合において使用する界面活性剤や重 合開始源については特に制限はなく、界面活性剤として 陰イオン性、陽イオン性、あるいは非イオン性の各種乳 化剤のほとんどすべてを使用でき、重合開始剤として有 機過酸化物、アソ化合物、過硫酸塩のような各種重合閉 始剤、さらにはr線のような電離性放射線などが採用で 20 きる。

[0029] 本発明の撥水撥油削組成物は被処理物に対 しその種類により任意の方法で適用される。例えば、浸 漬塗布法等のような被覆加工の既知の方法により、被処 理物の表面に付着させ乾燥する方法を採用できる。ま た、必要ならば適当なる架橋剤と共に適用し、キュアリ ングを行ってもよい。さらに本発明の撥水撥油剤組成物 は、他の頂合体をプレンダーとして混合してもよく、他 の撥水剤や撥油剤あるいは防虫剤、難燃剤、帯電防止 利、染料安定剤、防シワ剤など添加剤を適宜添加して併 30 用することも勿論可能である。

【0030】本発明の撥水撥油剤組成物で処理されうる 被処理物は、特に限定なく種々の例を挙げることができ る。例えば、繊維製品、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、 石綿、レンガ、セメント、金属およびその酸化物、鶏栗 製品、プラスチックなどがある。特に繊維製品の処理に 適しており、繊維製品としては、種々の繊維の組織物や 不織布などがある。繊維としては、綿、麻、羊毛、絹な どの動植物性天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポ リピニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化 40 ピニル、ポリプロピレンなどの砥々の合成繊維、レーヨ ン、アセテートなどの半合成繊維、ガラス繊維、炭素繊

[0031] 以下に実施例および比較例を挙げて本発明 を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定さ れるものではない。

維、アスペスト繊維などの無機繊維、あるいはこれらの

[0032]

混合繊維が挙げられる。

【実施例】

[撥水性、撥油性の評価] 実施例および比較例において 【0027】ポリフルオロアルキル基含有モノマーと共 50 示される扱水性および撥油性については次の方法で測定

[表2]

- -

した。

[0033] 撥水性については、JIS L-1092のスプレー 法による撥水性No. (下配表1)で表し、撥前性については、散域的複を取料布の上2カ所に数額(怪勢4年 m) 図き30秒後に布用への浸透および吸収のない最高 のNo. (下配表2)をもってその撥前度とした(AA TCC-118-1966)。

[0034]

【表1】

撥水性 No.	<b>秋 龍</b>
100	表面に付着温潤のないもの
9.0	表面にわずかに付着温潤を示すもの
80	表面に部分的に複数を示すもの
70	表面に温潤を示すもの
50	表面全体に温潤を示すもの
0	表裏両面が完全に湿潤を示すもの
	L

[0035]

撥油性 No.	試験溶液	表面張力(dyne /cm、25℃)
8	nーヘブタン	20.0
7	nーオクタン	21.8
6	nーデカン	23.5
5	ロードデカン	25.0
4	nーテトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヘキサデカン(3 5)とヌジ	29.6
	ョール (65) との混合溶液	
1	ヌジョール	31. 2
0	1に及ばないもの	
1		ì

【0036】 【実施例 1】 撥件機を装着したガラス熨オートクレープ (内容額1リットル) 中にFA136g、N-MAM4g、股酸紫した純水260g、DPGMM 目140g、アソビスイソプチルアミリンニ塩酸 43 実気流下に攪拌して充分乳化分散させた。次にVC160gを圧入充填し、反応容易が温度を徐々に上げ、攪搾下に50℃20時間、近面合反応させた。その結果、固形分離成34.5面量%の半透明なファテクスが得られた。このラッテクスの引火点を測定したところ100℃ 以下のあた。

【0037】上記原料の略号は以下の化合物を示す。また実施例2以下で使用した化合物の略号も示す。 【0038】FA:CIL-ECHCOCH-CIL-C.Fa... 「k=5~

[0038] FA: Cli2=CliC00Cli2Cli2CnF2k-1 [k=5~ 11、平均8] N-MAM: N-メチロールアクリルアミド

DPGMME: ジプロピレングリコールモノメチルエー テル

平均8]

乳化剤A: Ciella10(Call40) aoll

40 乳化剤B: C<sub>p</sub>H<sub>2p+1</sub>N\*H(CH<sub>0</sub>)<sub>2</sub>・CH<sub>8</sub>COO\* [p=8~16、 平均13]

VCI:塩化ビニル

 $FMA: CH_2=C(CH_0)COOCH_2CH_2C_kF_{2k+1}$  [  $k=5\sim1.1$  ,

StMA: Cll2=C(Clla) COOC1ella7

StA: Cliz=CHC00C18llaz

[0039] DOM: ジオクチルマレート

DMAA: CII2=CIICON(CIIB)2

HEA: CH2=CHCOOC2H40H

50 DEGMME: ジエチレングリコールモノメチルエーテ

.

DPGMEE: ジプロピレングリコールモノエチルエー

DGMMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテ ルアセテート

DPG: ジプロピレングリコール

[0040] [実施例2~4、比較例1~4] 実施例1 におけるモノマーの種類と有機階級の種類と使用量を要 える以外は実施例1と同様に重合を行いラテックスを得 た。また、同様の重合を本発明におけるもの以外の有機 精媒を使用するか有機階級を使用することなく行った。 それらの結果を実施例1とともに表3に示す。 表中、コポリマーはコモノマーの種類と共重合割合(重量%)で表し、水と有機溶剤の割合は重量比で示す。

【〇〇41】なお、比較例3は有級情別を処刑せず、高 圧ホモジナイザーでモノマーを乳化分散して重合を行っ た例である。比較例4では重合数アセトンを留去した (引火点はアセトン除去数の値)。また、比較例2では ラテックスの破壊が起こり良好なラテックスは得られな かった。

10 [0042]

		コポリマー	有機溶媒 の種類	(水/有 機溶媒)	引火点 (℃)
夹	1	FA/VCI/N-MAN =68/30/2	DP CMMB	130/70	>100
施	2	FA/DOM/VC1/DMAA =70/6/21/3	DEGMME	150/50	>100
例	3	FMA/StMA/HEA/DHAA =60/35/3/2	DPGMEE	140/60	>100
	4	FA/S1A/HEA/N-NAM =55/40/2/3	PDMMEA	130/70	>100
比	1	FA/S (A/TEA/N-MAN) =55/40/2/3	アセトン	130/70	13
較	2	FA/StA/HEA/N-NAM ==55/40/2/3	水のみ	200/0	-
例	3	FA/StA/HBA/N-MAM =55/40/2/3	水のみ	200/0	>100
	4	FA/VCI/N-MAM =68/30/2	アセトン	130/70	>100
	5	FA/S1A/HEA/N-NAM =55/40/2/3	DPG	130/70	>100
- 1		i	Į.	t	ı

いた乳濁液は、希釈前のラテックスを製造した実施例お よび比較例の番号で表す。

[0044] さらに、乳潮液の機械的な安定性を評価した。すなわち、実施的なよび比較例で得られたラテック スをpH6の水道水で希釈し固形分0、5重量%の乳潮 液とし、これをホモミキサーで2500 rpmで10分間段 坪し、発生したスカムをポリエステル黒ドスキン布で濾 遊した。スカムが全くないものを5とし、スカム発生が 変しいめのターとして50段階を幅した。この約甲を費4

に示す。 【0045】

[表4]

安定性		ŧ	耐久性	Υ.				
	HIL-3		DC-3		初期性能		礼濁液	
	WR	OR	WR	OR	WR	OR		
5	90	4	90	4	100	6	1	実
4~5	90	4	90	4	100	6	2	旌
5	90	4	90	4	100	6	3	例
4~5	90	4	90	4	100	6	4	
4~5	90	4	90	4	100	6	1	比
3	70	3	70	3	90	4	3	較
2	90	4	90	4	100	6	4	例
4~5	70	4	80	4	100	6	5	

[0046]

【発明の効果】本発明の撥水撥油利組成物は有機溶媒を 用することにより、このよ 使用しても引火点が100℃以上で引火の恐れが少ない 20 組成物が容易に得られる。 安全なものであり、しかも飛化安定性が消ぐ、撥水撥油

性能も優れている。特に、重合時に特定の有機溶媒を使 用することにより、このような優れた水系の撥水撥油剤

女主なものであり、 じかもれに女だ住が、同く、 「城小」城市

フロントページの続き

(51) Int.CI.<sup>6</sup> 議別応号 庁内整型番号 FI 技術表示簡所 CO8L 33/14 LJG 7921-4J 71/02 LQE 9167-4J DO6M 13/165 15/277 // DO6M 23/10 7199-3B DO6M 21/00 Z